

E 4208-01

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-292255

(43)Date of publication of application : 04.11.1998

(51)Int.Cl.

D04H 3/04

B32B 5/28

D03D 41/00

D04H 3/14

// B29B 11/16

B29C 70/10

B29K105:10

(21)Application number : 09-115076

(71)Applicant : NITTO BOSEKI CO LTD
POLYMER PROCESSING RES INST

(22)Date of filing : 18.04.1997

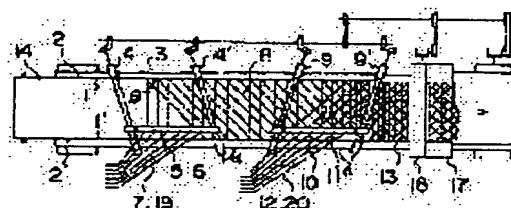
(72)Inventor : SASAKI YASUO
TANI HARUHISA
YAMAGUCHI SHIGEO
FUJII MIKIYA

(54) REINFORCING FIBROUS SUBSTRATE FOR COMPOSITE MATERIAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a reinforcing fibrous substrate for composite materials having a slight difference of strength in directions by bonding and integrating an assembly of warp and weft materials and oblique materials mutually intersecting in opposite directions in a linear or a dotted form with a thermally fusible resin.

SOLUTION: This reinforcing fibrous substrate for composite materials composed of a tetraxial assembled fabric is obtained by respectively using glass rovings as warp materials 14, weft materials 7 and oblique materials 12, feeding the many weft materials 7 and thermoplastic resin fibers 19 composed of a copolymer nylon, etc., through many yarn guides 6 onto a circulating conveyor 3 moving in the warp direction, forming many oblique materials 8 between pin rows 2 and 2' at the left and right ends by the reciprocating motion of a traversing tool 5, further superposing the oblique materials 8, thereby forming an assembly 13 of the weft materials 7 and oblique materials 12 mutually intersecting in opposite directions, further feeding the warp materials 14 so as to nip the assembly 13 from the upper and lower sides, thermocompression bonding the assembly 13 at a position of a hot roller 16 and bonding the assembly 13 in a liner form with the thermoplastic resin fibers 19.



LEGAL STATUS

E 4208-01

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-292255

(43) 公開日 平成10年(1998)11月4日

(51) Int.Cl. ⁴	識別記号	F I	
D 0 4 H 3/04		D 0 4 H 3/04	Z
B 3 2 B 5/28		B 3 2 B 5/28	A
D 0 3 D 41/00		D 0 3 D 41/00	B
D 0 4 H 3/14		D 0 4 H 3/14	A
// B 2 9 B 11/16		B 2 9 B 11/16	

審査請求 未請求 請求項の数 5 F D (全 7 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平9-115076
 (22) 出願日 平成9年(1997)4月18日

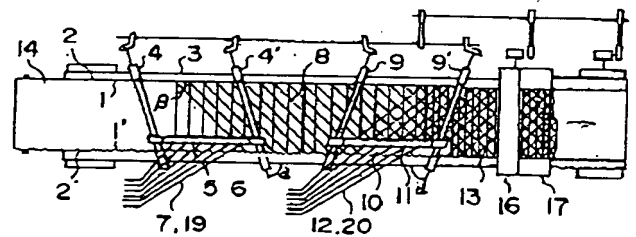
(71) 出願人 000003975
 日東紡績株式会社
 福島県福島市郷野目字東1番地
 (71) 出願人 000143488
 株式会社高分子加工研究所
 東京都板橋区加賀1丁目9番2号
 (72) 発明者 佐々木 靖夫
 埼玉県新座市畑中 1-10-57-916
 (72) 発明者 谷 春久
 埼玉県所沢市松ヶ丘 1-31-3
 (72) 発明者 山口 茂雄
 福島県福島市蓬萊町 3-6-13
 (72) 発明者 藤井 幹也
 福島県福島市鎌田字月ノ輪山 5-80

(54) 【発明の名称】 複合材料用強化繊維基材

(57) 【要約】

【課題】 連続繊維の強化繊維であって、強化繊維が直線状に配置され、且つ、面方向での強度の方向性が少なく、マトリックス樹脂の含浸性に優れ、取扱い性や成形時の賦形性の良い複合材料用強化繊維基材の提供を目的とする。

【解決手段】 経材と緯材および互いに逆方向に交差する2方向の斜交材からなり、各材間が熱融着性樹脂により部分的に接着されている複合材料用強化繊維基材。



(2)

特開平10-292255

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 経材と緯材および互いに逆方向に交差する2方向の斜交材からなる複合材料用強化繊維基材であって、各材間が熱融着性樹脂により部分的に接着されていることを特徴とする複合材料用強化繊維基材。

【請求項2】 請求項1における緯材と斜交材が経材の間に挟まれていることを特徴とする複合材料用強化繊維基材。

【請求項3】 請求項1または2の複合材料用強化繊維基材において、各材間の熱融着性樹脂による接着が線状に接着されていることを特徴とする複合材料用強化繊維基材。

【請求項4】 請求項1または2の複合材料用強化繊維基材において、各材間の熱融着性樹脂による接着が点状に接着されていることを特徴とする複合材料用強化繊維基材。

【請求項5】 経材と緯材および互いに逆方向に交差する2方向の斜交材からなる複合材料用強化繊維基材の製造において、各材間の接着に熱可塑性樹脂繊維を用い、加熱融着させることを特徴とする複合材料用強化繊維基材の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はFRP、F RTPといわれる繊維強化複合材に用いられる強化繊維材料に関し、特に、強度面での方向性の少ない、また、賦形性の良い強化繊維のシート状基材に関する。

【0002】

【従来の技術】FRP、F RTPは現在、土木建築材料や飛行機、船、自動車などの輸送機関の構造材料として、また、コンピューターや通信機などの電子材料として非常に幅広い分野に使用されている。それに合わせて強化材として用いられる強化繊維の形態も各種の形態が開発されている。強化繊維の形態の基本的なものは、ロービング、チョップドストランド、チョップドストランドマット（以下チョップマットという）、織物があげられる。ロービングの場合は、フィラメントワインド法や引抜成形法に用いられ、タンクやパイプの成形に使用されている。チョップドストランドは、熱可塑性樹脂の射出成形や押出成形に大量に使用されており、自動車部品や電子部品の成型に利用されている。チョップマットは、ハンドレイアップ法やSMC法に使用され、小型舟艇やバスタブ、浄化槽などに使用されており、また、最近になってスタンピング成形法に使用され、自動車のバンパーなどにも使用されだしてきている。織物の場合は、強化繊維がガラス繊維の場合は、プリント配線板の強化材として多用されており、強化繊維がカーボン繊維の場合は、飛行機などの構造材としてその使用範囲が年々拡大している。

【0003】前記した強化繊維の基本的な形態のうち、

ロービングの場合は、タンクやパイプのような中空状の成形体の場合は、巻付方向の強度が十分に利用されるため、強化繊維の含有率を高くできることと相俟って、ロービング形態の利点が発揮される。しかし、引抜成形のような場合は、ロービングの引揃え方向の強度は有するが、引揃え方向に対して直角方向の強度は当然のことながら不十分となりやすい。従って平面状の幅の広い成形体や、箱型のような立体形状の成形体には適さない。チョップドストランドの場合は、熱可塑性樹脂と組合わされて、射出成形や押出成形に使用される。射出成形や押出し成形の場合は、強化繊維の含有率をあまり高くすることができず、20～40%である。従って、強化材というより充填剤的な用いられ方にウェイトがあり、表面硬度を上げるとか、耐熱性や寸法安定性を上げるなどの目的で使用されることが多い。

【0004】チョップマットの場合は、チョップマットのままの形態で用いられるハンドレイアップ法の場合と、熱硬化性樹脂と組み合わされたSMC法、熱可塑性樹脂と組み合わされたスタンピング法に用いられる場合がある。チョップマットの場合は、チョップストランドがランダムに配置されているため、強化繊維に方向性がなく、また、バスタブのような立体的な成型体にも比較的均一な補強効果が得られるという賦形性が良いという利点がある。その反面、チョップマット自体が高剛であるため、強化繊維の含有率を上げられないということと、強化繊維が連続繊維でないため十分な補強効果が得られないという欠点を有する。

【0005】織物の場合は、強化繊維が連続繊維であることと、強化繊維の含有率を50～60%にすることができ、強度を特に必要とされる分野に適する強化繊維の形態である。また、織物の場合は強化繊維が経方向緯方向に配位されているため、強度の方向性も比較的バランスが取れている。しかし、織物は、経糸と緯糸が上下に交互に交差しているため、糸の動きが制限を受けることになり、プリント配線板のように平板のような成形体には適するが、立体的な形状を有する成形体には適さない。即ち、賦形性に欠点がある。更に、織物の場合、経糸と緯糸が上下に交差して波打っているため、限界的な強度を要求される場合は必ずしもその要求を満足できない場合があり、強度の方向性でも厳密にいうと斜め方向の強度成分を有しないため、問題になる場合がある。また、経糸と緯糸の交差している部分に対するマトリックス樹脂の含浸の問題も有する。更に、織物は、製織工程を有するため、生産スピードが低くコストが高くなるという基本的な欠点がある。

【0006】前記した強化繊維の基本的な形態のほか、複合成形体の形状や成形方法、相手マトリックス樹脂の性質などから、強化繊維の形態として各種の形態が提案されている。例えば、一方向に引き揃えられた強化繊維に熱可塑性樹脂を含浸させシート状にしたもの（U

(3)

特開平10-292255

4

Dシート)、また、一方向に引き揃えられた強化繊維に強化繊維の織物を積層し点付けしたもの、織物の代わりに組布と呼ばれる粗目の織物状のものを接着または粘着させたものなどがある。経糸を強化繊維とし、緯糸を熱可塑性樹脂繊維とした交織織物なども提案されている。しかし、これらのものも、熱可塑性樹脂を含浸させたUDシートは、常温では剛性が大のため金型に賦形させるためには、予めシートを加熱しなければならず取扱い性に問題がある。また、織物を積層し点付けしたものは柔軟性を有しているため取扱い性は良好であるが、織物を片面に有しているため樹脂を含浸させる際の含浸性に時間がかかるという問題がある。

【0007】強化繊維と熱可塑性樹脂の交織織物も柔軟性を有しており取扱い性に優れているが、製織工程を必要とする。織物の代わりに組布を積層したものは、含浸の問題は解決されており、柔軟性も有しているため取扱い性の問題もクリアしている。しかし、これらのものはいずれも強度メンバーが一方向に引き揃えられた強化繊維であることには変わりなく、基本的に一方向材の有する問題点を抱えている。一方、組布の分野において、2軸組布に続いて3軸組布が開発されている。組布は、経材に対し緯材または斜交材が接着剤により接着されており、2軸組布の場合は織物状を構成している。しかし織物とは異なり、緯材は単に経材の上に載っているだけのため、生産速度が織物と比較して格段に大きく、加工コストを低減することができる。3軸組布は、経材に対し互いに反対方向に交差する斜交材が接着されており、経材と2方向に配置された斜交材から構成されている。

【0008】最近になって、組布の分野において4軸組布の製造技術が開発されている。

(特公平3-80911号および特開平8-209518号)

4軸組布は、経材の間に緯材と互いに交差する2方向の斜交材が挟まれた構造になっており、全体がエマルジョン系接着剤で接着されている。4軸組布は、経材と緯材のほかに斜交材が配置されているため、強度の方向性が織物と比較して優れている。また、織物のように経糸と緯糸が織り込まれていないため強化繊維が直線的に配置されており、強化材として用いた場合補強効果を十分に発揮させやすい。また、組布の場合は、経材、緯材、斜交材の各成分が重なっているだけであるため、プレス成形時に各成分の移動に対する自由度が織物と比較して大きく、複雑な形状の成形にも適する。しかし、現行の4軸組布は、製造方法の関係で各成分を積層した後、エマルジョン系処理液に含浸し、絞液後乾燥して各成分の接着を行っている。エマルジョン系処理液としては、アクリル酸エステル系樹脂などが用いられる。このため現行の4軸組布をFRPやFRTTPの強化材として用いようとすると、マトリックス樹脂であるポリエステル樹脂やエポキシ樹脂の含浸が不十分になりやすく、柔軟性の点

でも問題があった。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】強化繊維が連続繊維であり、かつ、直線状に配置され、面方向での強度成分に方向性が少なく、マトリックス樹脂に対する含浸性に優れ、取扱い性や成形時の賦形性の良い複合材料用強化繊維基材の提供を目的とする。また、加工コストの安価な複合材料用強化繊維基材の提供を目的とする。

【0010】

10 【課題を解決するための手段】本願発明者らは、鋭意研究の結果、経材と緯材および互いに逆方向に交差する2方向の斜交材からなる複合材料用強化繊維基材であって、各材間が熱融着性樹脂により部分的に接着されている複合材料用強化繊維基材とすることにより、前記課題の解決が可能であることを見出したものである。また、前記複合材料用強化繊維基材における緯材と斜交材が経材の間に挟まれている構造とすることにより、更に良好な課題の解決が可能であることを見出したものである。また、経材と緯材および互いに逆方向に交差する2方向の斜交材からなる複合材料用強化繊維基材の製造において、各材間の接着に熱可塑性樹脂繊維を用い、加熱融着させることにより、前記複合材料用強化繊維基材の製造が可能であることを見出したものである。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明の4軸組布を更に詳細に説明する。本発明の4軸組布は、経方向、緯方向、斜2方向の4方向に強化繊維が配置されている。本発明に使用される強化繊維は、ガラス繊維、炭素繊維、アルミナ繊維、アラミド繊維などのマルチフィラメント糸でFRP、FRTTPの強化材として用いられている繊維があげられる。強化繊維を構成しているフィラメント径は3~25μmの範囲のもので使用でき、また、集束本数としては、100~25000本の強化繊維が使用可能である。テックス番手としては5~1500テックスのものが使用できる。本発明の4軸組布に用いられる強化繊維は1種類だけでなく、複数種類の組み合わせも可能であり、例えば、経材は炭素繊維で、緯材と斜交材はガラス繊維のような組み合わせも可能である。また、各材の番手を同じにする必要はなく、成形品の要求特性に応じて、変えることもできる。本発明に用いられる強化繊維は、相手マトリックス樹脂の種類に応じて集束処理の種類を変えることができる。例えばガラス繊維の場合、相手樹脂がポリエステルであればメタアクリルシランを含む集束剤で処理をすることができ、エポキシであれば、エポキシシランを含む集束剤で処理することができる。

【0012】本発明の4軸組布は各材間の接着が部分的に行われていることを特徴とする。部分的に接着を行うためには、熱融着性樹脂を繊維化した熱可塑性樹脂やパウダー状の熱可塑性樹脂とすることにより可能である。

50 例えば、熱融着性樹脂を熱可塑性樹脂繊維とすると組布

5

製造時に強化繊維と一緒に供給し最後に加熱ローラで加熱処理することにより各材間を熱融着することができ、各材間の接着部は線状に形成されることになる。この場合の熱融着性樹脂としては、熔融温度が80～150℃で、好ましくは100～130℃程度の樹脂で繊維化可能な樹脂が使用できる。例えば、共重合ナイロンや共重合ポリエステル、共重合アクリル酸エステルなどがあげられる。共重合ナイロンとしては、ナイロン6やナイロン66、ナイロン12、ナイロン610などの共重合体を使用できる。また、熱融着性樹脂としてパウダー状の熱可塑性樹脂を用いる場合は、熱可塑性ポリエステル樹脂パウダーなどを4軸組布の製造中に積層する各材間の間に散布して、最後に加熱ローラで加熱処理することにより各材間を接着することができる。この場合の各材間の接着部は点状になる。樹脂パウダーの場合も熔融温度は80～150℃程度が望ましい。熱融着性樹脂の4軸組布中における含有率は、1～10%の範囲でなるべく少量のほうが望ましい。

【0013】次に本発明の4軸組布の製造法について熱融着性樹脂として熱可塑性樹脂繊維を用いる場合について図1および図2により説明する。図1および図2において、進行方向の左右に一定のピッチで糸掛け用ピン1、1'を配したピン列2、2'を有する循環コンベア3を経方向に進行せしめ、該コンベア3の上方に所定の角度 α で斜めにこれを横切る2本1組の互いに平行な軌道4、4'、および該軌道にて両端を滑動し得るように支えられた経方向に平行なトラバース具5を設け、軌道に沿って往復せしめる。トラバース具5にはコンベア3のピンのピッチと同じピッチで同方向1列に、細管からなる多数の糸ガイド6を配設し、多数本の糸7を熱可塑性樹脂繊維19と共に糸ガイド6を経てコンベア3上に供給する。コンベア3のピンが糸と同本数進行することによりトラバース具5を1往復せしめて、その方向転換時に各糸をそれぞれ左右のピン1、1'に引っ掛けるようにして、左右のピン列2、2'間に多数本の糸の斜交体8を形成せしめるものである。この場合、角度 α とコンベア3およびトラバース具5の速度を調節することにより図1における角度 β を直角にすることができる。

【0014】更に、コンベア3上に軌道4、4'と同様な軌道9、9'を経方向に対し角度 $180-\alpha$ となるように設定し、糸ガイド11を有するトラバース具10を軌道9、9'間を滑動往復できるようにし、多数本の糸12を熱可塑性樹脂繊維20と共にガイド11を経て供給し、ピン列2、2'間に同様の斜交体を形成せしめる。2つの斜交体を重ねることにより緯材と2方向に交差する斜交材との組合せ体13が形成される。図2は図1の側面図であるが、図1に経材14、15が追加されている。図1にて形成された組合せ体13を上下から挟み込むように経材14、15が供給され、熱ローラ16の所で経材14、15に挟まれた状態で組合せ体13は

(4)

特開平10-292255

6

ビンから外され、熱ローラに密着した状態で加熱されプレスローラ17を通る時に圧着され4軸組布18が形成される。熱可塑性樹脂繊維19、20は、多数本の糸7、12にそれぞれ沿わせて同時に供給される。熱可塑性樹脂繊維は経材14、15に沿わせて供給することも可能である。図2においては、経材が組合せ体13の上下から供給されるようになっているが、場合によっては下方からの経材14のみでも組合せ体13を熱ローラに密着可能であるため、経材が片面だけの4軸組布も可能である。

【0015】本発明の4軸組布は、強化繊維の連続繊維が経方向、緯方向、斜め方向の4方向に配位されているためFRPの強化材として用いた場合、強度の方向性の少ない複合材が得られる。また、各方向の強化繊維が織物と異なり直線状に配置されているため、補強材としての強度メンバーの効果を十分に発揮できる。本発明の4軸組布は、各材間を少量の熱融着性樹脂で部分的に接着しているため、マトリックス樹脂の含浸が良く、熱硬化性、熱可塑性いずれの樹脂に対しても対応できる利点を有する。更に少量の熱可塑性樹脂で接着しているだけのため柔軟性も有し、また、各材が単に積層接着されているだけのため、成形時の繊維のずれに対する自由度が大きく、複雑な形状の場合でも良好な賦形性を有する。更に、本発明の4軸組布は、織物のように経糸と緯糸の交差部に樹脂だまりをもつ必要がないため強化繊維の含有率を上げることも可能である。また、本発明の4軸組布は、製織工程を必要としないため、生産速度を上げることができ加工コストの低廉化をはかることができる。

【0016】

【実施例】経材、緯材、斜交材にガラスロービングを用いた（日東紡績；RS 110QL、テックス番手1100テックス、フィラメント径16 μ m）。熱可塑性樹脂繊維として共重合ナイロン（融点 100～120℃、テックス番手 33テックス）を用い、緯材、斜交材の供給時にロービングに沿わせて供給した。図1、図2に示す装置により一本おきに上下に配位された経材の間に緯材、斜交材を挟み込み、熱プレスローラを通すことにより、緯材、斜交材と一緒に供給された共重合ナイロン繊維を熱溶解し、各材間を線状に接着し、4軸組布を得た。得られた4軸組布の質量は770g/m²で、各材の配列本数は経方向が20本/10cm、緯方向が19本/10cm、斜方向が両方向とも14本/10cmであった。

【0017】＜比較例1＞実施例における熱可塑性樹脂繊維を用いずに、経材で斜交体を挟んだ後アクリル系エマルジョンに浸漬しプレスローラで絞液し、乾燥することにより接着したほかは実施例と同様に行った。

＜比較例2＞ガラスロービングクロスとポリアミドフィルムを積層し、加熱プレスして積層板を得た。

【0018】実施例、比較例1で得られた4軸組布をそ

(5)

特開平10-292255

7

れぞれ4枚積層し、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、
ポリアミド樹脂を用いて厚さ2mmの積層板を作成し
た。得られた積層板のガラス繊維の含有率は50容量%
であった。それぞれの積層板についての外観を目視で観察
した。また、実施例の積層板について経、緯、斜方向の
曲げ強さ、引張り強さを測定した。さらに実施例および*

② エポキシ樹脂

エポコート828 [油化シェルエポキシ (株) 製]	100部
ジシアンジアミド	2部
ベンジルジメチルアミン	0.2部
メチルセロソルブ	約100部

③ ポリエステル樹脂

オルソフタル酸系ポリエステル	100部
BPO	1部
ナフテン酸コバルト	0.1部

【0019】＜積層板の外観＞実施例の積層板はポリア
ミド樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂のいずれに
ついても透明な積層板が得られた。比較例の積層板はい
ずれも含浸が悪く白化状態の積層板であった。

8

*比較例2の積層板について賦形性を調べた。各樹脂の組
成は下記の通りである。

① ポリアミド樹脂

ポリアミド樹脂としてナイロン6フィルム (厚さ80μ
m) を用い、4軸組布の積層体の両表面および組布の間
にフィルムを重ねて熱プレスを行い積層板を得た。

＜積層板の強度＞測定結果を表1に示す。

【0020】

【表1】

(6)

特開平10-292255

9

10

		実 施 例		
		曲げ強さ (kgf/mm ²)	曲げ弾性率 (kgf/mm ²)	引張り強さ (kgf/mm ²)
ポリアミド	0°	58	1870	33
	+45°	40	1390	24
	-45°	39	1370	23
	90°	47	1580	28
エポキシ	0°	56	1850	40
	+45°	42	1400	32
	-45°	42	1400	33
	90°	50	1600	38
ポリエステル	0°	44	1750	31
	+45°	34	1300	22
	-45°	34	1300	20
	90°	42	1480	26

測定法 曲げ強さ JIS K 7054

引張り強さ JIS K 7055

【0021】＜積層板の賦形性＞実施例の積層板のうちポリアミド樹脂の積層板と比較例2の積層板について、予熱して半球状の型に入れ熱プレスを行い、半球状（直径15cm）の成型品を作成し、補強材の状態を観察した。実施例の積層板からの成型品は、成型品にしわが入らず、補強材の4軸組布も経材、緯材、斜交材の部分的なずれや裂けが見られず良好な状態であった。これに対し、比較例2からの積層板の成型品は、部分的にしわが入り、補強材のロービングクロスも経糸、緯糸がずれて、部分的に経糸だけ、または緯糸だけの部分が見られた。これは織物の場合は、経方向と緯方向には伸びることができず、斜方向にのみ変形可能であるのに対し、4軸組布の場合は、各材が単に積層されているだけのため各方向に自由にずれることができるためと推定される。

【0022】

【発明の効果】本発明の4軸組布は、連続強化繊維が経、緯、斜め2方向に直線状に配置されているため複合材の強化材として用いた場合、強度の方向による差の少ない、補強効果の良好な複合材がえられる。また、本発明の4軸組布は、マトリックス樹脂の含浸が良く、強化繊維の含有率も高くすることができるため、その点からも機械的特性の優れた複合材を可能とする。また、本発明の4軸組布は、柔軟性を有し、賦形性も良好なため複雑な形状の成形体にも適用することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の4軸組布を製造するための装置の平面図

【図2】本発明の4軸組布を製造するための装置の側面図

(7)

特開平10-292255

11

12

図

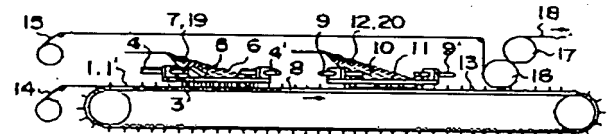
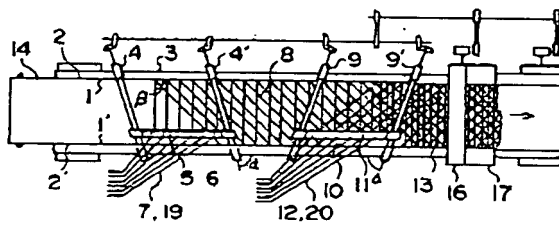
【符号の説明】

- 1, 1'. 糸掛けピン
 2, 2'. ピン列
 3. 循環コンベア
 4, 9. トラバース軌道
 5, 10. トラバース具
 6, 11. 糸ガイド

- 7, 12. 横材および斜交材用の糸
 8, 13. 斜交体
 14, 15. 経材
 16. 加熱ローラ
 17. プレスローラ
 18. 4軸組布
 19, 20. 熱可塑性樹脂繊維

【図1】

【図2】



フロントページの続き

(51) Int Cl⁵

識別記号

B 2 9 C 70/10

F I

B 2 9 K 105.10

B 2 9 C 67/14

X